

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭61-59333

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和61年(1986)12月16日

C 08 G 63/12
 63/54
 // C 08 L 67/06
 G 03 G 9/08

NNG
 NPF
 NPG

A-7142-4J
 A-7142-4J
 A-6714-4J
 7381-2H

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 新規ポリエステル樹脂の製造方法

⑯ 特 願 昭55-187193

⑰ 公 開 昭57-109825

⑱ 出 願 昭55(1980)12月26日

⑲ 昭57(1982)7月8日

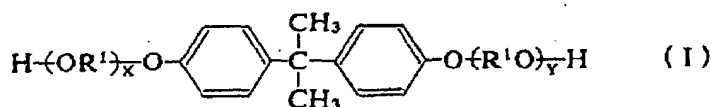
⑳ 発 明 者 安 田 晋 一 朗 和歌山市弘西674-16
 ㉑ 発 明 者 森 本 英 嗣 和歌山県海草郡下津町市坪161
 ㉒ 発 明 者 園 部 淳 司 和歌山市園部492
 ㉓ 出 願 人 花王石鹼株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
 ㉔ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨
 審 査 官 加 々 美 紀 雄

1

2

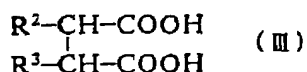
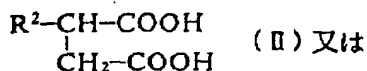
㉕ 特許請求の範囲

1 (4) 下記的一般式



(式中R¹は炭素数2乃至4のアルキレン基であり、X、Yは正の整数であり、その和の平均値は2乃至16である。)で示されるジオール成分と、

(4) 2価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる酸成分とを縮合重合せしめてポリエステル樹脂を製造する方法において、当該酸成分が、下記一般式



(式中R²、R³は炭素数4乃至20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。)で示される2価カルボン酸もしくはその無水物を1乃至50モル%、トリメリット酸もしくはその無水物を10乃至30モル%含有することを特徴とする新規

ポリエステル樹脂の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は強靱で耐摩耗性に優れ、かつ柔軟性のある新規ポリエステル樹脂の製造方法に関するものである。

従来ポリエステル樹脂を製造する方法として、ジカルボン酸とエーテル化ジフェノールを骨格にもつジオールとを反応させて線状ポリエステルを製造する方法、この二成分の他に第三成分としてエーテル化ポリヒドロキシル化合物を使用し非線状ポリエステルを製造する方法、第三成分として3塩基酸以上の多価カルボン酸を使用し非線状ポリエステルを製造する方法が知られている。

これらの方法で製造されたポリエステル樹脂はある程度良好な性能を有する。しかし、線状ポリエステル樹脂の場合は不飽和モノマーに対して良好な溶解性を示すが強靱性、耐摩耗性に欠ける為、硬化ポリエステルとしての性能はまだ不十分である。又、電子写真に使用するトナー用のバインダーとして使用する事はできるが、定着方式に

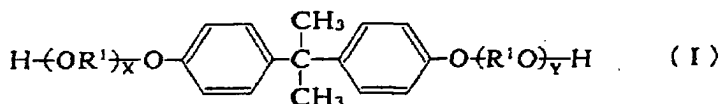
3

4

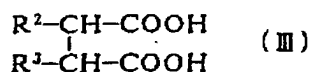
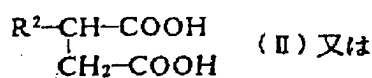
ヒートローラーを使用する高速コピーにはオフセット現象が発生し使用できない。

一方、非線状ポリエステルでは、第三成分としてエーテル化ポリヒドロキシ化合物を使用したポリエステル樹脂の場合、ある程度不飽和モノマーに対する溶解性は保持したまま強靱性、耐摩耗性が改良されるが、ガラス転移点が高くないため、特に粉体で使用する場合固化する危険性が高く、硝子繊維マットのバインダー、電子写真のトナー用バインダーには使用し難いという欠点がある。

又、3塩基酸以上の多価カルボン酸を第三成分として使用する場合、使用量が少ないと効果が薄*



(式中 R^1 は炭素数2乃至4のアルキレン基であり、 X 、 Y は正の整数であり、その和の平均値は2乃至16である。)で示されるジオール成分と、2価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる酸成分とを縮合重合せしめてポリエステル樹脂を製造する方法において、当該酸成分が、下記一般式



(式中 R^2 、 R^3 は炭素数4乃至20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。)で示される2価カルボン酸もしくはその無水物を1乃至50モル%、トリメリット酸もしくはその無水物を10乃至30モル%含有することを特徴とする新規ポリエステル樹脂の製造方法にかかわるものである。

本発明において、トリメリット酸またはその無水物の使用量が多くなるに従って、得られる樹脂のガラス転移点は上昇し、耐摩耗性が向上するが、反面硬くなるという傾向がある。また前記一般式(II)又は(III)で示される化合物もしくはその無水物の使用量が多くなるに従って、得られる樹脂の耐衝撃性、耐屈曲性、溶剤溶解性は向上

するが、反面、ガラス転移点が低下し、樹脂粉末が固化し易いという傾向がある。このため、トリメリット酸またはその無水物を酸成分中の10~30モル%、好ましくは20~30モル%使用し、前記一般式(II)又は(III)で示される化合物もしくはその無水物を酸成分中の1~50モル%使用することによつて、バランスのとれたポリエステル樹脂を製造することとができる。

酸成分中の残余の化合物としてはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸およびそれらの無水物、およびそれらの低級アルキルエステルなどの通常のポリエステル樹脂の製造に使用される化合物が使用できる。

本発明者らはこの点について鋭意研究の結果本発明に到達した。

即ち、この発明は(1)下記の一般式

(I)

するが、反面、ガラス転移点が低下し、樹脂粉末が固化し易いという傾向がある。このため、トリメリット酸またはその無水物を酸成分中の10~30モル%、好ましくは20~30モル%使用し、前記一般式(II)又は(III)で示される化合物もしくはその無水物を酸成分中の1~50モル%使用することによつて、バランスのとれたポリエステル樹脂を製造することとができる。

酸成分中の残余の化合物としてはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸およびそれらの無水物、およびそれらの低級アルキルエステルなどの通常のポリエステル樹脂の製造に使用される化合物が使用できる。

本発明によつて製造されるポリエステル樹脂の用途は、①粉末状として使用する用途と、②有機溶剤に溶解して溶液として使用する用途と、③不飽和モノマーに溶解した溶液として使用する用途とに大別されるが、③の用途に用いる際には上記の化合物としては不飽和ジカルボン酸である、フマル酸、マレイン酸を使用する必要があるが、①、②の用途に用いる際には特に限定はない。

本発明により製造されるポリエステル樹脂の軟化点は環球式で測定して80~150°Cであることが好ましく、更に好ましくは100~140°Cである。

本発明で得られる樹脂は粉末状にしてガラス繊維マットのバインダー、電子写真用トナーのバインダーなどとして使用され、有機溶剤に溶解した

5

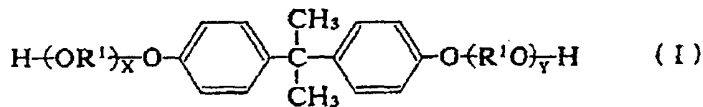
6

溶液の形で光導電性物質の基材とのバインダーなどとして有効に使用される。

上記したように酸成分回の一成分として不飽和ジカルボン酸またはその無水物を使用した場合には、上記の用途の外に、不飽和モノマー、例えば*

*スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ジアリルフタレートなどに溶解し、所謂、熱硬化性ポリエステル樹脂として使用される。

本発明に使用される一般式



(式中R¹, X, Yは前記のとおり)で表わされるジオールの例としては

ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

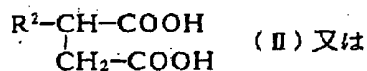
ポリオキシエステル(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

ポリオキシプロピレン(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

ポリオキシプロピレン(16)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

等が挙げられる。

本発明に使用される一般式



(但し、R², R³は前記のとおり)で表わされる2価カルボン酸の例としては

n-ドデセニルこはく酸、イソドデセニルこはく酸、n-ドデシルこはく酸、イソドデシルこはく酸、イソオクチルこはく酸、n-オクチルこはく酸、n-ブチルこはく酸、等が挙げられる。

本発明に於て使用されるジオール成分の場合に35より更に2官能以上のポリヒドロキシ化合物を約5モル%以下使用する事もできる。

かかるポリヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのエーテル化ポリヒドロキシ化合物、即ちポリオキシエチレン(10)ソルビトール、ポリオキシプロピレン(3)グリセリン、ポ

リオキシエチレン(4)ペンタエリスリトール等が挙げられる。

本発明に於ては通常、ポリオール成分として多価カルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて180°C~250°Cの温度で縮重合する事により製造す

15る事ができる。この際反応を促進せしめる為、通常使用されているエステル化触媒、例えば酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート等を使用する事ができる。又、同様の目的の為、減圧下にて製造する事もできる。

20 以下に本発明の樹脂の製造例及び樹脂の使用例を示すが、本発明はこれらによつて制限されるものではない。

製造例 1

25 ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン700グラム、フマル酸130グラム、n-ドデセニル無水こはく酸53.4グラム、ハイドロキノン0.1グラムをガラス製1ℓ4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管をとりつけ、電熱マントル中で230°Cに昇温せしめ、窒素気流中にて攪拌しつつ反応させた。反応により生成する水が流出しなくなつた時点で酸価を測定すると1.5であつた。

更に無水トリメリット酸63.4グラムを加え約8時間反応さ、酸価が20になつた時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体で環球法による軟化点は120°Cであつた。

比較例 1

ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン700グラム、フマル酸333グラム及びハイドロキノン0.1グラムを製造例1と同様の装置に入れ220°Cに昇温し、窒素気流中で攪拌しつつ反応させた。

酸価が20になつた時反応を終了させた。

7

得られた樹脂は淡黄色の固体で環球法による軟化点は108°Cであつた。

比較例 2

ポリオキシプロピレン (2,2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン700グラム、5
 ハイドロキノン0.1グラム及びフマル酸153グラムを製造例1と同様の装置に入れ220°Cにて反応せしめ反応水が流出しなくなつた時、酸価を測定すると1.8であつた。

更に無水トリメリット酸を63.4グラム加え約8 10
 時間反応させ、酸価が20になつた時反応を終了させた。

得られた樹脂は淡黄色の固体であり環球式軟化点は125°Cであつた。

使用例 1

製造例1にて得られた樹脂を65重量パーセントのステレンと配合した。得られた透明なポリエステルモノマー溶液にベンゾイルパーオキシド触媒を添加し、ファイバークラスのマットにこの溶液を被覆した。約90°C 1時間でこのファイバークラ 20
 スマットを硬化せしめると非屈曲性のファイバークラミネートが得られた。一方、比較例1により得られた樹脂を65重量パーセントのステレンと配合すると白濁溶液となり、前述と同様の方法でファイバークラミネートを製造すると屈曲部で白化、割れが発生した。又、比較例2により得られた樹脂を65重量パーセントのステレンと配合すると一部不溶の溶液となりファイバークラミネート製造には不向きであつた。

製造例 2

ポリオキシプロピレン (2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン650グラム、フマル酸120グラム、及びイソドデセニル無水こ 35
 はく酸53.4グラムを製造例1と同様の装置を用い220°Cにて反応しめた。反応水が流出しなくなつた時点で酸価を測定すると1.3であつた。更に無水トリメリット酸を79グラム加え200°Cにて反応せしめた。環球式軟化点が120°Cに達した時反応を終了せしめ放冷固化の後、粉碎し42メツシュ (目開き350 μ m) を通過し、かつ42メツシュ篩を 40
 通過し150メツシュ篩 (目開き100 μ m) を通過しないものが80%以上になる粉体を製造した。

比較例 3

ポリオキシエチレン (2)-2, 2-ビス (4

8

ーヒドロキシフェニル) プロパン617グラム、フマル酸232グラム及びグリセリン 9 グラムを製造例1と同様の装置を使用し220°Cにて反応せしめ軟化点が120°Cに達した時反応を終了せしめた。放冷固化後粉碎せしめ42メツシュの篩をすべて通過し、かつ42メツシュ篩を通過し、150メツシュ篩を通過しないものが80重量%になる粉体を製造した。

使用例 2

製造例2により製造された樹脂微粉末をバインダーとして以下に記す方法に従つてガラス繊維マ 20
 ットを製造した。

穴のあいた縦35cm、横35cmのスチール製プレート 15
 をブローアのついたマット製造試験機に設置し、ガラスチョップドストランドを均一に上部より散布し、先ずスチール製プレートの上に第一層を形成させた。次に10秒間水をスプレーし、続いてブローアを止めてから粉末バインダーをマット上に均一に散布した。この操作を4回くり返し4層からなるガラス繊維マットを作り、次に200°C 20
 のオープン中に10分間入れておいた。粉末状のバインダーはガラス繊維に対し最終的な付着率が3~4重量%になる様に使用した。得られたガラス繊維マットは2枚のスチール製プレートに直ちにはさみ冷却した。冷却後取り出して縦10cm、横25cmの大きさに切断し、島津製作所製オートグラフ 25
 引張り試験機を用い引張り強度を測定した。

更にゲーキングは次に説明する方法によりケー 30
 キング指数を算出し評価した。

製造例2により製造された樹脂微粉末を常温で2日間真空乾燥し、この粉末12グラムを正確に秤量し40ccのビーカーに入れ35°Cでかつ40%, 70%, 100%の相対湿度雰囲気中に2日間放置後200グラムの荷重をかけ1週間放置した。このサンプ 35
 ルの荷重をはずし、できるだけくずさぬ様にビーカーから取り出し50cmの高さから20メツシュの篩の上に落とし軽く振とうした篩上に残つた固型物の重量を測定した。この重量をWgとするとケー 40
 キング指数は下式にて表わされる。

$$\text{ケーキング指数} = W \times 100 / 12$$

全く同様にした比較例3によつて得られる樹脂及び殆んど同様の粒径を有する市販のバインダ樹脂アトラック363E (花王アトラス社製ポリオキシエチレン (2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキ

シフェニル) プロパンとフマル酸とから製造された酸価15、環球式軟化点112°Cのもの) についてもマツト引張り強度、ケーキング指数を測定した。

結果を表1に示す。

表 1

	マツト引張り強度(kg)	ケーキング指数		
		35°C 40%RH	35°C 70%RH	35°C 100%RH
製造例2により得られた樹脂粉末	18.0	0	0	5
比較例3により得られた樹脂粉末	15.5	0	55	85
アトラック363E	15.0	0	43	75

以上の結果から明らかに製造例2により得られた樹脂粉末はより強いマツト引張り強度を有しかつ固化し難い事がわかる。

製造例 3-1

ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン490g、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン195g、テレフタル酸188g、n-ドデシル無水こはく酸26.8g及びエステル化触媒としてオルソチタン酸ジイソプロピル0.8gを製造例1と同様の装置にて230°Cにて約5時間反応せしめ酸価を測定すると2.0であつた。

更に200°Cにて無水トリメリット酸78.8gを加え、約4時間反応せしめ、更に減圧下にて2時間反応し、環球式軟化点が115°Cに達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり、酸価33であつた。

製造例 3-2

製造3-1と全く同様にして軟化点120°Cの樹脂を製造した。製造例3-1及び3-2で得られた樹脂はジオキサン、メチルエチルケトン等有機

溶剤に可溶であつた。

比較例 4-1

ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン490g、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン195g、テレフタル酸204.3g及びオルソチタン酸ジイソプロピル0.8gを製造例1と同様の装置にて230°Cにて約5時間反応せしめた後更に200°Cにて無水トリメリット酸78.8gを加え4時間反応後、減圧下にて約2時間反応し環球式軟化点が115°Cに達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり酸価は34であつた。

比較例 4-2

比較例4-1と軟化点が120°Cにて反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。

比較例 4-3

比較例4-1と軟化点が125°Cにて反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。

20 比較例 5-1

ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン490g、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン195g、テレフタル酸97g及びオルソチタン酸ジイソプロピル0.8gを加え製造例1と同様に装置にて230°Cの温度で約5時間反応せしめた後酸価を測定すると、1.8であつた。更に200°Cにて無水トリメリット酸156gを加え約5時間反応せしめ軟化点が120°Cに達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり試みたすべての溶剤に対し一部不溶であり反応装置洗浄が非常に困難であつた。

比較例 5-2

比較例5-1と軟化点が125°Cで反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。得られた樹脂は淡黄色の樹脂は試みたすべての溶剤に対し不溶物が多く反応装置の洗浄が非常に困難であつた。

又、比較例5-1、比較例5-2とも反応後期の重合速度が著しく速く反応装置内での固化の危険性が非常に高かつた。

使用例 3

製造例3-1にて得られた樹脂95部とカーボンブラック5部をボールミルにて混合後、熱ロール

11

を用いて混練し冷却固化した後ハンマーミルにて粗粉碎後ジェットミルにて微粉碎し、平均粒径約1ミクロンの粉体を得た。

同様の操作により製造例3-2、比較例4-1～5-2で得られた樹脂をカーボンと混練りし同一粒径の微粉末を得た。

上述の如く得られた黒色微粉末各5gを150メッシュ～200メッシュの鉄粉95gと混合し電子写真用現像剤を得た。これらの現像剤を磁気ブラシ法によつて現像し画像の良、不良及びオフセット現象発生の有無を比較した。結果を表2に示す。

表 2

	環球式 軟化点 (°C)	オフセッ ト現象の 有無	画 像
製造例3-1により得られた樹脂	115	な し	良
製造例3-2により得られた樹脂	120	な し	良
比較例4-1により得られた樹脂	115	有 り	にじみ発生
比較例4-2により得られた樹脂	120	有 り	良

12

	環球式 軟化点 (°C)	オフセッ ト現象の 有無	画 像
比較例4-3により得られた樹脂	125	な し	定着不良
比較例5-1により得られた樹脂	120	有 り	良
比較例5-2により得られた樹脂	125	な し	定着不良

以上の如く製造例3-1及び3-2により得られた樹脂を使用した場合、より低い温度の樹脂でもオフセット現象が発生せず画像も良好であった。

15 これに対し、比較例4-1～4-3の樹脂の場合かなり高い軟化点を持つ樹脂でなくてはオフセット現象が発生し、かつ高い軟化点の樹脂を使用した場合定着が不良となる。

又、比較例5-1及び5-2の場合も同様であり、更にこのタイプの樹脂は前述の如く製造が本発明の樹脂に比較して困難である。